

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift  
⑩ DE 41 18 826 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 41 18 826.8  
㉔ Anmeldetag: 7. 6. 91  
㉕ Offenlegungstag: 12. 12. 91

㉑ Int. Cl. 5:  
C 09 D 183/06  
C 09 D 163/00  
C 09 D 7/12  
B 05 D 5/06  
B 05 D 7/02  
C 08 J 7/04  
G 02 B 1/10  
// C 09 D 183/07,  
183/08, C 08 G 77/14,  
77/38, 77/20, 77/22

DE 41 18 826 A 1

㉓ Unionspriorität: ㉒ ㉑ ㉐  
11.06.90 JP 2-152356 22.03.91 JP 3-58749

㉑ Anmelder:  
Nippon ARC Co., Ltd, Ichihara, Chiba, JP

㉒ Vertreter:  
Kraus, W., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Weisert, A.,  
Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Spies, J., Dipl.-Phys.,  
Pat.-Anwälte; Nielsen, F., Dr., Rechtsanw., 8000  
München

㉑ Erfinder:  
Sawaragi, Fujio, Kanagawa, JP

㉑ Überzugsmasse und damit beschichteter Gegenstand

㉑ Es wird eine Beschichtungszusammensetzung beschrieben, die einen transparenten Überzug mit hohem Brechungsindex, ausgezeichneten Färbereigenschaften und guter Kratzbeständigkeit auf einem transparenten festen Material ergibt. Die Überzugszusammensetzung enthält:  
(A) 100 Gew.-Teile einer Epoxygruppe enthaltenden Siliziumverbindung oder ein Partialhydrolyseprodukt davon,  
(B) 0 bis 100 Gew.-Teile einer Organosiliziumverbindung oder eines Partialhydrolyseprodukts davon,  
(C) ein Metalloxidsol, welches 0 bis 130 Gew.-Teile von mindestens einem Metalloxid, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus Antimonoxid, Zinnoxid und Titanoxid, enthält,  
(D) 0,25 bis 30 Gew.-Teile einer polybasischen Carbonsäure oder einem Säureanhydrid davon, oder eine Bisphenolverbindung, und  
(E) 0,01 bis 30 Gew.-Teile eines Härtungskatalysators.  
Die Erfindung betrifft weiterhin einen geformten Gegenstand, der durch Beschichtung eines transparenten festen Materials mit der obigen Beschichtungszusammensetzung als Komponente, die eine aufgelagerte Schicht bildet, beschichtet worden ist.

DE 41 18 826 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung bzw. Masse (diese Ausdrücke werden synonym verwendet), die einen sehr kratzbeständigen und transparenten Überzug mit hohem Brechungsindex auf der Oberfläche eines transparenten festen Materials ergibt, und insbesondere betrifft sie eine transparente Überzugsmasse, die in Kunststofflinsen bzw. plastischen Linsen verwendet werden kann.

Kunststoffmaterial wird als transparentes festes Ersatzmaterial für Glas, bedingt durch sein leichtes Gewicht und seine ausgezeichnete Verarbeitbarkeit, verwendet. Da jedoch das Kunststoffmaterial weicher als Glas ist, wird es leicht verkratzt. Es ist daher bekannt, eine durchsichtige oder transparente Überzugsschicht auf der Oberfläche eines festen transparenten Materials, wie einem transparenten Kunststoffmaterial oder einem ähnlichen Material, zu bilden, um die Oberfläche des transparenten festen Materials zu schützen und der Oberfläche Abnutzungsbeständigkeit zu verleihen. Beispielsweise wird in der japanischen Patentpublikation 37 142/1988 ein Verfahren zur Beschichtung eines transparenten festen Materials mit einem Metalloxid, wie Antimonoxid oder einem ähnlichen Oxid und einem organischen Siliziumpolymeren beschrieben. In der japanischen Patentanmeldung 56 093/1989 wird ein Verfahren zur Beschichtung eines transparenten festen Materials mit Antimonoxid oder Aluminiumacetat und einem Partialkondensat von organischer Siliziumverbindung beschrieben.

In der japanischen Patentpublikation Tokkai Nr. 80 359/1983 wird eine Beschichtungsmasse für die Verwendung bei einem transparenten festen Material beschrieben, die durch Zugabe von Alkyl-, einem Vinyl- oder Phenylsilanol-Partialkondensat, ein Partialkondensat von einem Silanol auf Epoxy-Grundlage und einem Vernetzungsmittel, ausgewählt unter polyfunktionellen Carbonsäuren, polyfunktionellen Carbonsäureanhydriden und polyfunktionellem Imid zu kolloidalem Siliziumdioxid beschrieben.

In der japanischen Patentanmeldung Tokkai, Nr. 3 06 477/1989 wird eine Überzugsmasse beschrieben, die bei einem transparenten festen Material verwendet werden kann, und die Antimonoxid, Aluminiumdioxidsol, Titan-dioxidsol usw., und ein Epoxygruppen enthaltendes Silan enthält.

Wird die Überzugsmasse, die in irgendeiner der obengenannten Literaturstellen beschrieben wird, auf transparentes Glas oder Kunststoffmaterial mit hohem Brechungsindex aufgetragen, werden Interferenzränder, bedingt durch die geringe Nichteinheitlichkeit in der Dicke der Überzugsschicht beobachtet, wenn Licht reflektiert wird, da der Brechungsindex der aufgetragenen Schicht relativ nicht hoch ist. Insbesondere wird das Aussehen einer Linse verschlechtert, und eine solche Linse besitzt keinen Handelswert, wenn das obige transparente feste Material eine Linse für Brillen ist.

Die Beschichtungsschichten, die gemäß dem obigen Stand der Technik erhalten werden, besitzen keine guten Färbungseigenschaften. Wird ein transparentes festes Material, das eine solche Schicht enthält, für Sonnengläser oder Fensterglas verwendet, gibt es Fälle, wo das Beschichtungsmaterial nicht mit den allgemein üblichen Farbstoffen gefärbt werden kann.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Beschichtungsmasse bzw. -zusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die eine transparente Überzugsschicht mit hohem Brechungsindex, ausgezeichneten Färbeseigenschaften und hoher Kratzbeständigkeit ergibt, und die bei einem transparenten festen Material verwendet werden kann.

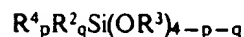
Die obige Aufgabe wird dadurch gelöst, daß eine beispielsweise kratzbeständige Überzugsmasse zur Verfügung gestellt wird, die einen Überzug mit hohem Brechungsindex auf einem transparenten festen Material oder einem Formkörper ergibt, der mit dieser Beschichtungsmasse als Beschichtungsschicht, die eine Schicht auf einem transparenten festen Material ergibt, überzogen ist. Die Beschichtungs- bzw. Überzugsmasse enthält die folgenden Bestandteile (A) bis (E):

(A) 100 Gew.-Teile einer Epoxygruppe enthaltenden Siliziumverbindung, die durch die folgende Formel



dargestellt wird, worin  $R^1$  eine Epoxygruppe enthaltende Gruppe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet,  $R^2$  eine Alkyl-, Alkenyl-, halogenierte Alkylgruppe, die je 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten oder eine halogenierte Arylgruppe bedeutet,  $R^3$  ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl-, Acyl- oder Alkylacylgruppe, die je 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten, bedeutet, und  $n$  eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist, oder ein Partialhydrolyseprodukt davon,

(B) 0 bis 100 Gew.-Teile einer Organosiliziumverbindung der allgemeinen Formel



worin  $R^2$  und  $R^3$  die bei (A) gegebenen Definitionen besitzen,  $R^4$  eine Alkyl- oder halogenierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Aryl- oder halogenierte Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Methacryloxyalkylengruppe mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Ureidoalkylen-, aromatische Ureidoalkylen-, halogenierte aromatische Alkylen- oder Mercaptoalkylengruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet,  $p$  eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet und  $q$  eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet, oder ein Partialhydrolyseprodukt davon,

(C) ein Metalloxidsol, welches 0 bis 130 Gew.-Teile von mindestens einem Metalloxid, ausgewählt aus der Gruppe, die aus Antimonoxid, Zinnoxid und Titanoxid besteht, enthält,

(D) 0,25 bis 30 Gew.-Teile einer polybasischen Carbonsäure oder einer ihrer Anhydride, oder eine Bisphenol-Verbindung, und

(E) 0,01 bis 30 Gew.-Teile eines Härtungskatalysators.

Die Epoxygruppe enthaltende Siliziumverbindung oder ihr Partialhydrolyseprodukt, die als Komponente (A)

erfindungsgemäß verwendet wird, verleiht dem Überzug Oberflächenhärte. Die Komponente (A) kann einen gehärteten Überzug mit hohem Brechungsindex, bedingt durch die in ihr enthaltene Epoxygruppe, ergeben.

Die Menge der Komponente (A), die verwendet wird, beträgt 100 Gew.-Teile. Die Mengen der folgenden Komponenten (B) bis (H) beziehen sich auf 100 Gew.-Teile der Komponente (A).

Die Komponente (B), nämlich die Organosiliziumverbindung, wird verwendet, um dem gehärteten Überzug eine verbesserte Oberflächenhärte zu verleihen, ähnlich wie die Komponente (A). Jedoch ist die Komponente (B) bei der vorliegenden Erfindung nicht wesentlich. Als Organosiliziumverbindung besitzt die Komponente (A) eine ausreichende Verformbarkeit für einen gehärteten Überzug, selbst wenn sie alleine verwendet wird. Die Menge der Komponente (B), die verwendet wird, beträgt 0 bis 100 Gew.-Teile.

Das Metalloxidsol als Komponente (C) wird verwendet, um einen gehärteten Überzug mit hoher Transparenz, hoher Oberflächenhärte und hohem Brechungsindex zu bilden. Als Komponente (C) können Antimonoxid-( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ )-sol, Zinnoxid-( $\text{SnO}_2$ )-sol und Titanoxid-( $\text{TiO}_2$ )-sol alleine oder im Gemisch verwendet werden.

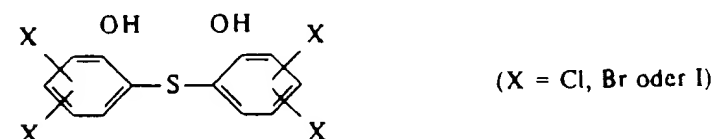
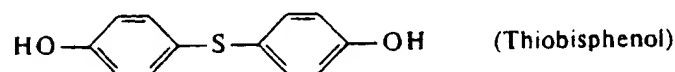
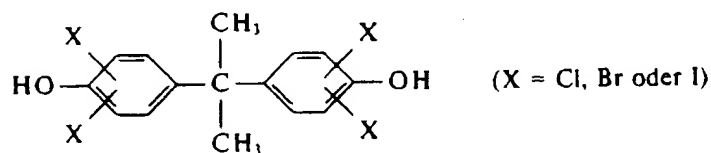
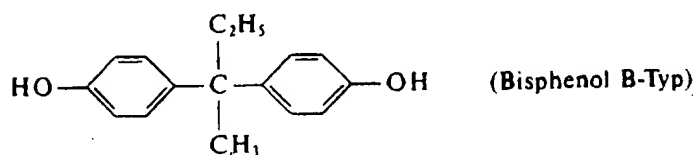
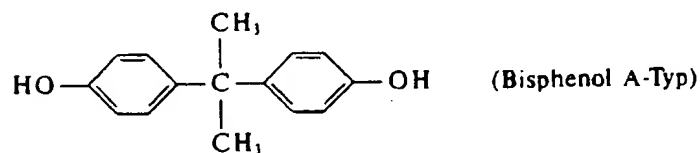
Das Dispersionsmedium für diese Sole wird ausgewählt unter Wasser, alkoholischen Lösungsmitteln und aromatischen organischen Lösungsmitteln. Die Menge der Komponente (C), nämlich des Metalloxids bzw. der Metalloxide, als dispergierte Phase beträgt 0 bis 130 Gew.-Teile.

Die polybasische Carbonsäure oder ihr Anhydrid, oder die Bisphenolverbindung, nämlich die Komponente (D), wird als Vernetzungsmittel für die obenerwähnte Epoxygruppe enthaltende Siliziumverbindung oder ihr Partialhydrolyseprodukt als Komponente (A) und die Siliziumverbindung oder ihr Partialhydrolyseprodukt als Komponente (B) verwendet. Weiterhin wird die Komponente (D) verwendet, um dem gehärteten Überzug einen hohen Brechungsindex zu verleihen. Die Komponente (D) muß mit jeder der Komponenten in der Überzugsflüssigkeit für den Überzug verträglich sein.

Die polybasische Carbonsäure oder ihr Anhydrid wird beispielsweise ausgewählt unter Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren und Tetracarbonsäuren. Von diesen sind polycyclisch aromatische Dicarbonsäuren oder ihre Anhydride bevorzugt, und eine polycyclische halogenierte aromatische Dicarbonsäure oder ihr Anhydrid, wie Naphthalendicarbonsäure, Phenanthrendicarbonsäure, Diphenyldicarbonsäure, Diphenyladipinsäure (beispielsweise 2,4-Diphenylhexandisäure) oder Dibenzoylweinsäure, bevorzugt. Die obenerwähnte polycyclische aromatische Dicarbonsäure oder ihr Anhydrid, nämlich die Komponente (D), kann Substituenten, außer den Halogenatomen, an ihren Benzolringen enthalten.

Die obige polycyclische aromatische Dicarbonsäure oder ihr Anhydrid sind bevorzugt, da ein hoher Brechungsindex erhalten werden kann. Die Komponente (D) wird ebenfalls ausgewählt unter anderen Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren und Tetracarbonsäuren, wie Itaconsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Zitronensäure, Tricarballeylsäure usw., und ihren Anhydriden. Diese Carbonsäuren oder ihre Anhydride können zusammen mit der obigen polycyclischen aromatischen Dicarbonsäure oder ihr Anhydrid verwendet werden.

Die Bisphenolverbindung als Komponente (D) wird ausgewählt unter Bisphenol A, Bisphenol B, Thiobisphenol usw., der folgenden Formeln:



Die Menge der Komponente (D), die verwendet wird, beträgt 25 bis 30 Gew.-Teile.

Das geeignete Gewichtsverhältnis von jeweils Antimonoxid, Zinnoxid und Titanoxid als Metalloxid der Komponente (C), bezogen auf die Gesamtsumme der Komponenten (A), (B) und (D), ist in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Metalloxid Komponente (C) / Gesamtsumme der Komponenten (A), (B) und (D)	Gewichtsverhältnis
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Gesamtsumme von (A), (B) und (D)	5/95 — 65/35
SnO <sub>2</sub> / Gesamtsumme von (A), (B) und (D)	5/95 — 65/35
TiO <sub>2</sub> / Gesamtsumme von (A), (B) und (D)	5/95 — 35/65

Der Härtungskatalysator als Komponente (E) wird in der beschichtungsbildenden Reaktion der Komponente (A), der Komponente (B), der Komponente (C) und der Komponente (D) verwendet. Der Härtungskatalysator wird beispielsweise ausgewählt unter Alkalimetallsalzen oder Ammoniumsalzen von Carbonsäure, Metallsalzen von Acetylaceton, primären, sekundären und tertiären Aminen, Polyalkylenamin, Sulfonsäuresalzen, Magnesiumperchlorat, Ammoniumperchlorat usw. Diese Verbindungen können im Gemisch mit einem organischen Mercaptan oder Mercaptoalkylsilan verwendet werden. Diese Komponente (E) kann von einem Gemisch der anderen Komponenten in der Masse getrennt aufbewahrt werden und dem Gemisch zugegeben werden, gerade bevor das Gemisch angewendet wird. Die Menge an Komponente (E), die verwendet wird, beträgt 0,01 bis 30 Gew.-Teile.

Als Komponente (F) werden 0,5 bis 160 Gew.-Teile des sauren Katalysators für die Hydrolyse der Siliziumverbindungen als obige Komponenten (A) und (B) verwendet. Die Komponente (F) wird ausgewählt unter Ameisensäure, Chloressigsäure, Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure.

Als gegebenenfalls vorhandene Komponente (G) werden 180 bis 1900 Gew.-Teile eines Lösungsmittels als Verdünnungsmittel für die Beschichtungsflüssigkeit verwendet. Das Lösungsmittel wird ausgewählt unter Alkoholen, Ethern, aromatischen Kohlenwasserstoffen, Estern und Ketonen. Wenn eine Siliziumverbindung, die nicht das Partialhydrolyseprodukt ist, als obige Komponenten (A) und (B) verwendet wird, wird die Siliziumverbindung teilweise mit Wasser als Komponente (G) hydrolysiert.

Als Komponente (H) kann ein Egalisierungsmittel und/oder Oberflächenglättungsmittel für den gehärteten Überzug verwendet werden und man kann entweder ein Copolymeres aus Polyoxyalkylen und Polydimethylsiloxan oder ein Copolymeres aus Polyoxyalkylen und Fluorkohlenwasserstoff verwenden. Die Menge der Komponente (H), die verwendet wird, beträgt 0,01 bis 7 Gew.-Teile.

Als Komponente (I) können außerdem 0,1 bis 2 Gew.-Teile, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A) bis (E), eines bekannten Antioxidants- und Bewitterungsstabilität verleihenden Mittels verwendet werden.

In der erfindungsgemäßen Masse wird das Verhältnis der Zusammensetzung so ausgewählt, daß der gehärtete Überzug einen Brechungsindex von 1,50 bis 1,63 besitzt. Das transparente feste Material wird bei der vorliegenden Erfindung unter acrylischen Polymeren, Polymeren auf Urethanbasis, Polycarbonatpolymeren und Acrylcarbonatpolymeren, und bevorzugt sind solche mit einem relativ hohen Brechungsindex von 1,53 bis 1,65. Bei der vorliegenden Erfindung werden die Masse und das transparente feste Material als Substrat in solcher Kombination verwendet, daß der Unterschied im Brechungsindex zwischen den beiden nicht mehr als 0,04, bevorzugt nicht mehr als 0,03, beträgt.

Die Komponente (A), d. h. die Epoxygruppe enthaltende Siliziumverbindung oder ihr Partialhydrolyseprodukt wird als wesentliche Komponente verwendet, und die Komponente (D) wird als Vernetzungsmittel für die Komponente (C), d. h. das Sol des Metalloxids, die Komponente (A), d. h. die Epoxygruppe enthaltende Siliziumverbindung oder ihr Partialhydrolyseprodukt und die Komponente (B), d. h. die Siliziumverbindung oder ihr Partialhydrolyseprodukt verwendet, wodurch das gehärtete Produkt der obigen Überzugsmasse einen hohen Brechungsindex erhält.

In der erfindungsgemäßen Überzugsmasse wird die Epoxygruppe enthaltende Verbindung, die einen relativ hohen Brechungsindex ergibt, als organische Siliziumverbindung oder ihr Partialhydrolyseprodukt verwendet. Das Antimonoxidsol, das Zinnoxidsol oder das Titandioxidsol, die alle einen hohen Brechungsindex ergeben, wird als Metalloxidsol verwendet, und die polycyclische aromatische Dicarbonsäure usw. wird als Vernetzungsmittel für die Bildung des gehärteten Überzugs verwendet. Dadurch wird es möglich, einen gehärteten transparenten Überzug mit hohem Brechungsindex herzustellen, der keine Interferenzränder aufweist und der eine hohe Beständigkeit besitzt.

Der gehärtete transparente Überzug, der aus der erfindungsgemäßen Überzugsmasse hergestellt wird, verbessert weiterhin die Verwendungsmöglichkeiten und den Wert des transparenten festen Materials in Sonnengläsern, als Fensterglas, usw., bedingt durch die ausgezeichneten Farbeigenschaften.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung:

## Beispiel 1

	Gew.-Teile	
3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan	11,02	5
Destilliertes Wasser	2,53	
Eisessig	1,67	
(-)-Dibenzoyl-L-Weinsäure	2,53	
Natriumacetat (10%ige wäßrige Lösung)	1,69	
Suncolloid AMT-130S (Antimonpentoxidsol, 30% Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> in Methanol, hergestellt von Nissan Chemical Industry, Ltd.)	60,13	10
Dow Corning 193 (Polydimethylsiloxanpolyoxyalkylencopolymer, 10% in n-Butanol, hergestellt von Dow Corning Co.)	0,15	
Ethylenglykolmonomethylether	20,28	15
Insgesamt	100,00	

Zuerst wird der Eisessig zu dem destillierten Wasser zugegeben, und während das entstehende Gemisch gerührt wird, wird 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan zugefügt. Dann werden Suncolloid AMT-130S und Ethylenglykolmonomethylether zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt. (-)-Dibenzoyl-L-Weinsäure wird zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt, bis sich eine homogene Mischung bildet. Natriumacetat wird allmählich zu dem homogenen Gemisch zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt. Dow Corning 193 wird weiter zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt. Es wird eine Überzugsflüssigkeit erhalten.

Das Anwendungsverfahren der obigen Überzugsflüssigkeit und die physikalischen Eigenschaften des entstehenden gehärteten Überzugs werden im folgenden angegeben. Dies gilt auch für alle folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele.

## Beispiel 2

	Gew.-Teile	
3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan	13,2	
Suncolloid T-300 (Zinnoxidsol, 33% nichtflüchtiger Gehalt in Wasser, hergestellt von Nissan Chemical Industry, Ltd.)	28,1	35
2,2'-Biphenyldicarbonsäure	5,5	
Benzyltrimethylamin	0,9	
Destilliertes Wasser	13,4	40
Dow Corning 190 (Polydimethylsiloxanpolyoxyalkylencopolymer, 10% in n-Butanol, hergestellt von Dow Corning Co.)	0,1	
Propylenglykolmonomethylether	38,8	
Insgesamt	100,00	

3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan wird zu Suncolloid T-300 gegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt. Dann werden destilliertes Wasser und Propylenglykolmonomethylether zu dem Gemisch gegeben, und das Gemisch wird gut gerührt. Schließlich wird die 2,2'-Biphenyldicarbonsäure zugegeben, und das entstehende Gemisch wird, bis sich ein homogenes Gemisch bildet, gut gerührt. Benzyltrimethylamin wird zu dem homogenen Gemisch gegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt. Dow Corning 190 wird weiterhin zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt.

## Beispiel 3

	Gew.-Teile	
Tetraisopropyltitanat	13,91	
Eisessig	27,89	
Destilliertes Wasser	23,20	
2-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan	17,52	60
4,4'-Biphenyldicarbonsäure	4,03	
N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylentriamin	2,70	
Dow Corning 190 (Polydimethylsiloxanpolyoxyalkylencopolymer, 10% in n-Butanol, hergestellt von Dow Corning Co.)	0,10	
Ethylenglykolmonoethylether	10,65	65
Insgesamt	100,00	

Zuerst werden der Eisessig und das destillierte Wasser zu Tetraisopropyltitanat gegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt. 2-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan wird zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt. Schließlich wird Ethylenglykolmonoethylether zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt bis sich ein homogenes Gemisch bildet. N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin wird zu dem homogenen Gemisch zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt. Dow Corning 190 wird zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt.

## Beispiel 4

10

## Gew.-Teile

15

20

3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan	16,37
Destilliertes Wasser	3,73
Eisessig	0,41
Itaconsäure	3,69
Natriumacetat (10%ige wäßrige Lösung)	1,11
Suncolloid AMT-130S	45,35
Dow Corning 193 (Polydimethylsiloxanpolyoxyalkylencopolymer, 10% in n-Butanol, hergestellt von Dow Corning Co.)	0,45
Ethylenglykolmonomethylether	28,89
Insgesamt	100,00

25

30

Der Eisessig wird zu dem destillierten Wasser gegeben, und während das entstehende Gemisch gerührt wird, wird 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan zugegeben. Dann werden Suncolloid AMT-130S und Ethylenglykolmonomethylether zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt. Die Itaconsäure wird zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt, bis sich ein homogenes Gemisch bildet. Das Natriumacetat wird allmählich zu dem homogenen Gemisch gegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt. Dow Corning 193 wird weiter zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt.

## Beispiel 5

35

## Gew.-Teile

40

45

3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan	12,50
Methyltrimethoxysilan	4,40
Destilliertes Wasser	2,51
Eisessig	0,36
2,2'-Biphenylcarbonsäure	3,59
Natriumacetat (10%ige wäßrige Lösung)	2,39
Suncolloid AMT-130S	43,21
Dow Corning 190 (10% in n-Butanol)	0,15
Ethylenglykolmonoethylether	30,89
Insgesamt	100,00

50

55

Der Eisessig wird zu dem destillierten Wasser gegeben, und während das entstehende Gemisch gerührt wird, werden 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan und Methyltrimethoxysilan zugegeben. Dann werden Suncolloid AMT-130S und Ethylenglykolmonoethylether zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt. 2,2'-Biphenyldicarbonsäure wird weiter zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt, bis sich ein homogenes Gemisch bildet. Natriumacetat wird allmählich zu dem homogenen Gemisch zugegeben. Dow Corning 190 wird weiter zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt.

60

65

## Beispiel 6

	Gew.-Teile	
3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan	16,0	5
Destilliertes Wasser	3,7	
Eisessig	0,4	
2,2'-bis(4-Hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A)	3,7	
Ammoniumperchlorat (10%ige wäßrige Lösung)	0,4	10
Suncolloid AMT-130S	50,0	
Dow Corning 190 (10% in n-Butanol)	0,4	
Isopropylalkohol	25,4	
Insgesamt	100,0	15

Der Eisessig wird zu dem destillierten Wasser gegeben, und während das entstehende Gemisch gerührt wird, wird 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan zugegeben. Dann werden Suncolloid AMT-130S und Isopropylalkohol zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt. Bisphenol A wird weiter zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt, bis sich ein homogenes Gemisch bildet. Eine wäßrige Ammoniumperchloratlösung und Dow Corning 190 werden zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt.

## Beispiel 7

	Gew.-Teile	
3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan	27,5	25
Destilliertes Wasser	6,3	
Eisessig	0,6	
4,4'-Biphenyldicarbonsäure	6,3	30
Dibenzylamin	4,2	
Dow Corning 190 (10% in n-Butanol)	0,4	
Ethylenglykolmonoethylether	54,7	
Insgesamt	100,0	35

Der Eisessig wird zu dem destillierten Wasser zugegeben, und während das entstehende Gemisch gerührt wird, wird 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan zugegeben. Dann wird Ethylenglykolmonoethylether zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt. 4,4'-Biphenyldicarbonsäure wird weiter zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt, bis sich ein homogenes Gemisch bildet. Dibenzylamin wird allmählich zugegeben und das entstehende Gemisch wird gut gerührt. Dow Corning 190 wird weiter zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt.

## Beispiel 8

	Gew.-Teile	
3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan	32,0	45
Destilliertes Wasser	7,4	
Eisessig	0,8	50
2,2'-bis(4-Hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A)	7,4	
Magnesiumperchlorat (10%ige wäßrige Lösung)	0,6	
Dow Corning 190 (10% in n-Butanol)	0,4	
Isopropylalkohol	51,4	55
Insgesamt	100,0	

Der Eisessig wird zu dem destillierten Wasser zugegeben, und während das entstehende Gemisch gerührt wird, wird 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan zugegeben. Dann wird Isopropylalkohol zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt. Bisphenol A wird weiter zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut gerührt, bis sich ein homogenes Gemisch bildet. Eine wäßrige Magnesiumperchloratlösung und Dow Corning 190 werden unter Bildung eines homogenen Gemisches zugegeben.

## Vergleichsbeispiel

		Gew.-Teile
5	3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan	9,8
	Methyltrimethoxysilan	13,0
	Eisessig	1,4
	Itaconsäure	2,4
10	Nalcoag 1041 (Siliziumdioxidsol, 35% Feststoffgehalt in Wasser, hergestellt von Nalco Chemical Co.)	47,4
	Acetylacetonaluminiumsalz	1,1
	Ethylenglykolmonoethylether	24,9
	Insgesamt	100,0

15 Der Eisessig wird zu einer Dispersion des Siliziumdioxidsols in Wasser gegeben, und während das entstehende Gemisch gerührt wird, werden 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan und Methyltrimethoxysilan zugegeben. Dann wird die Hälfte des Ethylenglykolmonoethylethers zugegeben. Anschließend wird die Itaconsäure zugegeben, und das entstehende Gemisch wird gut vermischt, bis sich ein homogenes Gemisch bildet. Acetylacetonalumini-  
 20 niumsalz wird in der verbleibenden Hälfte des Ethylenglykolmonoethylethers gelöst, und dieses Gemisch wird zu dem obigen homogenen Gemisch gegeben. Das entstehende Gemisch wird vollständig gerührt.

## Anwendung auf Linsen und Eigenschaften des Überzugs

## 25 (1) Substrat mit hohem Brechungsindex

## i) Linsensubstrat A

30 Eine flüssige Mischung, welche 20 Gew.-Teile 2-Chlorphenylmaleimid, 20 Gew.-Teile 2,2-bis(3,5-Dibrom-4-methacryloyloxyethoxyphenyl)propan, 30 Gew.-Teile Tribromphenylmethacrylat, 25 Gew.-Teile Diallylsophthalat, 5 Gew.-Teile Tetraethylglykoldimethacrylat, 1 Gew.-Teil 2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert-butylphenyl)-5-chlorbenzotriazol als Ultraviolettlicht-Absorptionsmittel und 2 Gew.-Teile t-Butylperoxy(2-ethylhexanoat) als Radikalpolymerisationsinitiator enthält, wird nach einem an sich bekannten Verfahren verformt (Nd = 1,595).

## 35 ii) Linsensubstrat B

Linsen werden durch Verformung von MR-6 (einem Polymeren auf Urethanbasis mit hohem Brechungsindex), hergestellt von Mitsui Toatsu Chemicals Inc. (Nd = 1,594) verformt.

## 40 (2) Anwendung der Beschichtungsflüssigkeiten

i) Die Linsensubstrate A und B werden in eine 8%ige wäßrige NaOH-Lösung während 30 min eingetaucht, vollständig mit Wasser gewaschen und getrocknet.

45 ii) Jede der Beschichtungsflüssigkeiten wird durch Eintauchen der Substrate bis zu einer Aufnahmegeschwindigkeit von 25 cm/min zum Beschichten verwendet.

iii) Die Substrate werden bei Raumtemperatur während etwa 20 min getrocknet, und in der Hitze bei 120°C während 60 min gehärtet.

## 50 (3) Verfahren für die Messung des Brechungsindex

Messung erfolgte mit einem Abbe-Refraktometer nach einem an sich bekannten Verfahren.

## (4) Verfahren für die Messung der Beschichtungsdicke

55 Bestimmt mit einem Spektrofotometer nach einem an sich bekannten Verfahren.

## (5) Kreuzschnitt-Test

60 Ausgeführt nach dem Kreuzschnitt-Adhäsionstest JIS K5400.

## (6) Stahlwolletest

Die beschichteten Proben werden mit Stahlwolle #0000 für einen relativen Vergleich gerieben.

65 In der Tabelle 2 sind die Ergebnisse der durchgeführten Tests für die oben beschriebenen Überzüge dargestellt.



Tabelle 2

Linsen-substrat	Beschich-tungsdicke (µm)	Brechungs-index (Nd)	Inter-ferenz-ränder	Kreuz-schnitt	Stahl-wolle	
Beispiel 1	A	4,5	1,58	○	100/100	a
	B	4,5		○	dito	
Beispiel 2	A	4,0	1,59	○	dito	a
	B	4,0		○	dito	
Beispiel 3	A	4,3	1,58	○	dito	b
	B	4,3		○	dito	
Beispiel 4	A	4,0	1,56	△	dito	a
	B	4,0		△	dito	
Beispiel 5	A	4,4	1,57	○ - △	dito	
	B	4,4		○ - △	dito	
Beispiel 6	A	4,2	1,57	○ - △	dito	a
	B	4,2		○ - △	dito	
Beispiel 7	A	4,4	1,56	△	dito	b
	B	4,4		△	dito	
Beispiel 8	A	4,3	1,55	△	dito	b
	B	4,3		△	dito	
Vergleichsbeispiel	A	4,5	1,47	x	dito	a
	B	4,5		x	dito	

Bewertung der Interferenzränder:

○: es werden keine beobachtet

○ - △: es werden sehr geringe beobachtet

△: es werden geringe beobachtet

x: man erkennt sie klar

Bewertung mit der Stahlwolle

a: ausgezeichnet

b: in gewissem Ausmaß nicht zufriedenstellend.

Zusätzlich wird die gemäß Beispiel 4 erhaltene Beschichtungsflüssigkeit auf ein Linsensubstrat B aufgetragen und entsprechend dem zuvor beschriebenen Verfahren gehärtet. Die Farbeigenschaften der entstehenden Linse wurde nach den folgenden Verfahren bestimmt. Eine 1%ige wäßrige Lösung von BPI Sun Brown wird auf 90°C erhitzt, und die obige Linse wird in diese Lösung während 10 min eingetaucht, herausgenommen und mit Wasser gewaschen. Die Linse zeigte eine 35%ige Durchlässigkeit von sichtbarem Licht und ausreichende Färbungseigenschaften.

## Patentansprüche

1. Kratzresistente Überzugszusammensetzung, die einen Überzug mit hohem Brechungsindex auf einem transparenten festen Material ergeben kann, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Überzugszusammensetzung die folgenden Komponenten (A) bis (E) enthält:

(A) 100 Gew.-Teile einer Epoxygruppe enthaltenden Siliziumverbindung der allgemeinen Formel



worin R<sup>1</sup> eine Epoxygruppe enthaltende Gruppe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet, R<sup>2</sup> eine Alkyl-, Alkenyl-, halogenierte Alkylgruppe, die je 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten oder eine halogenierte Arylgruppe bedeutet, R<sup>3</sup> ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl-, Acyl- oder Alkylacylgruppe, die je 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten, bedeutet, und n eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet,

oder ein Partialhydrolyseprodukt davon,

(B) 0 bis 100 Gew.-Teile einer organischen Siliziumverbindung der allgemeinen Formel



worin R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> die bei (A) gegebenen Definitionen besitzen, R<sup>4</sup> eine Alkyl- oder halogenierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Aryl- oder halogenierte Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Methacryloxyalkylengruppe mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, oder eine Ureidoalkylen-, aromatische Ureidoalkylen-, halogenierte aromatische Alkylen- oder eine Mercaptoalkylengruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, p eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet und q eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet,

oder ein Partialhydrolyseprodukt davon,

(C) ein Metalloxid, welches 0 bis 130 Gew.-Teile von mindestens einem Metalloxid, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus Antimonoxid, Zinnoxid und Titanoxid, enthält,

(D) 0,25 bis 30 Gew.-Teile einer polybasischen Carbonsäure oder einem Anhydrid davon, oder eine Bispheno-

nolverbindung, und

(E) 0,01 bis 30 Gew.-Teile eines Härtungskatalysators.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (D) eine polycyclische aromatische Dicarbonsäure oder ein Anhydrid davon, oder eine polycyclische halogenierte aromatische Dicarbonsäure oder ein Säureanhydrid davon, ist.

3. Formkörper, dadurch gekennzeichnet, daß er durch Beschichten eines transparenten festen Materials mit einer Überzugszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 oder 2 als schichtbildende Komponente beschichtet worden ist.

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65